

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶:
C23C 14/30, 14/32, H01J 37/305, 37/32

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/58095

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 23. Dezember 1998 (23.12.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/01590

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Juni 1998 (06.06.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 24 996.5 13. Juni 1997 (13.06.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUN-
HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leon-
rodstrasse 54, D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHEFFEL, Bert [DE/DE];
Taubenheimer Strasse 5, D-01324 Dresden (DE).
GOEDICKE, Klaus [DE/DE]; Pfeifferhannsstrasse 18,
D-01307 Dresden (DE). METZNER, Christoph [DE/DE];
Birkenstrasse 9, D-01474 Pappritz (DE). HEINSS,
Jens-Peter [DE/DE]; Sonnenlehne 21, D-01157 Dresden
(DE). SCHILLER, Siegfried [DE/DE]; Platteite 17,
D-01324 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

Scheffel et al

(54) Title: METHOD FOR PLASMA-ACTIVATED ELECTRON BEAM EVAPORATION AND DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD

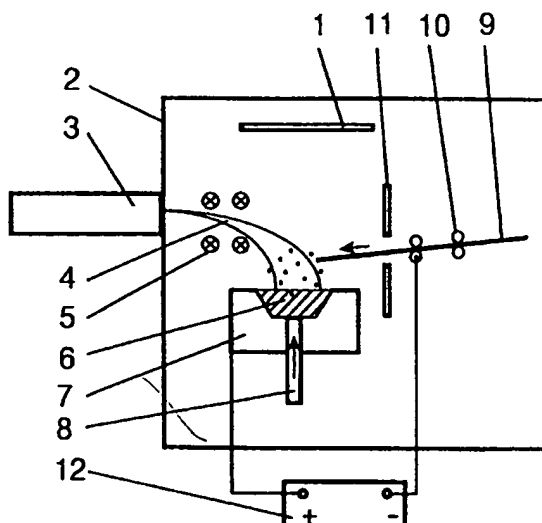
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM PLASMAAKTIVIERTEN ELEKTRONENSTRAHLVERDAMPFEN UND EINRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

(57) Abstract

Known methods of plasma-activated evaporation are essentially based on the introduction of a noble gas between the evaporator and the substrate being coated, the electric discharge being maintained in said noble gas. The disadvantage of this process is that noble gas particles are then integrated into the layer. This has a detrimental effect on the properties of said layer. According to the invention, the evaporant or its crucible serves as an anode. A rod-shaped electrode which serves as a cathode is moved into an area where the vapour is denser and this part of the cathode is heated. An arc discharge is ignited and maintained in the vapour. The inventive method is used to increase the adherence of the layer as well as its structure, and is particularly suitable for coating strip steel.

(57) Zusammenfassung

Die bekannten Verfahren zum plasmaaktivierten Verdampfen beruhen im wesentlichen darauf, dass zwischen dem Verdampfer und dem zu beschichtenden Substrat ein Edelgas eingelassen wird, in dem die elektrische Entladung aufrecht erhalten wird. Nachteilig ist dabei, dass Edelgasteilchen in die Schicht eingebaut werden und deren Eigenschaft verschlechtern. Erfindungsgemäß werden das Verdampfungsgut oder dessen Tiegel als Anode geschaltet. Eine stabförmige Elektrode als Katode wird in den Bereich hoher Dampfdichte bewegt und dieser Teil der Katode wird geheizt. Im Dampf wird eine Bogenentladung gezündet und aufrecht erhalten. Das Verfahren wird benutzt, um die Haftung der Schicht und deren Struktur und Dichte zu erhöhen. Bevorzugtes Anwendungsgebiet ist das Beschichten von Bandstahl.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	R	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
ER	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zum plasmaaktivierten Elektronenstrahlverdampfen und Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum plasmaaktivierten Elektronenstrahlverdampfen und die zugehörige Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Das Verfahren dient dazu, die Haftung von Schichten auf einem Substrat zu erhöhen und die Struktur und Dichte der Schicht zu verbessern, um insgesamt die Schichteigenschaften vorteilhaft zu beeinflussen. Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet der Erfindung ist die Beschichtung von Bandstahl.

Es ist bekannt, dass beim Verdampfen von im festen oder flüssigen Zustand befindlichen Verdampfungsgut die Eigenschaften der kondensierenden Schichten von einer Vielzahl von Parametern, insbesondere der Substrattemperatur, der Energie der Dampfteilchen, der Wachstumsgeschwindigkeit der kondensierenden Schicht, dem Druck in der Beschichtungskammer usw. abhängen. Außerdem ist vielfach nachgewiesen worden, dass das Schichtwachstum durch die Einwirkung eines Plasmas während des Beschichtungsprozesses erheblich beeinflusst werden kann. Im Plasma wird das Substrat einem Beschuss mit Ionen ausgesetzt. Die Schichtstruktur, die Haftung der Schicht auf dem Substrat, die Dichte der Schicht und eine Vielzahl der damit verbundenen Schichteigenschaften hängen von der Intensität der Plasmaeinwirkung ab.

Einige der bekannten Verfahren zur plasmaaktivierten Bedampfung beruhen darauf, dass im Raum zwischen dem Verdampfer und dem zu beschichtenden Substrat ein Edelgas, meistens Argon, eingelassen wird, in dem eine elektrische Entladung zur Erzeugung des Plasmas aufrechterhalten wird. Eine übliche Art der plasmaaktivierten Bedampfung ist die Niedervoltbogen-Verdampfung (DE 28 23 876). In einer von der Bedampfungskammer getrennten, druckentkoppelten Kammer wird eine Bogenentladung gezündet. In diese separate Kammer wird ein Edelgas bis zu einem Druck von mehr als 1 Pa eingelassen. Das Plasma wird durch eine Druckentkopplungsblende in die Beschichtungskammer und auf das Verdampfungsgut gerichtet und zur Beheizung des Verdampfungsguts sowie zur Ionisierung des Dampfes benutzt.

Es ist auch bekannt, die plasmaaktivierte Bedampfung mit einer Hohlkatodenbogenentladung durchzuführen (US-P 3,562,141). Es wird eine beheizte Katode verwendet, die hohlzylinderförmig ausgeführt ist. Im Inneren dieser Hohlkatode

wird ein Edelgas eingeleitet und ein relativ hoher Gasdruck gegenüber dem Druck in der Beschichtungskammer erreicht. Das entstehende Plasma wird ebenfalls in die Beschichtungskammer und auf das Verdampfungsgut gerichtet und zur Beheizung des Verdampfungsguts sowie zur Ionisierung des Dampfes benutzt.

5

Der Nachteil der beiden Verfahren mit Bogenentladungen in einer Edelgasatmosphäre besteht darin, dass das Substrat nicht nur von neutralen Dampfteilchen, ionisierten bzw. angeregten Dampfteilchen oder Teilchen eines zusätzlich eingelassenen Reaktivgases getroffen wird, sondern auch von Edelgas-Ionen und -Atomen, die beim Aufprall auf das Substrat einen Teil ihrer Energie abgeben und zu einem geringen Anteil mit in die Schicht eingebaut werden können. In die Schicht eingebaute Edelgasteilchen verschlechtern meistens die Schichteigenschaften und sind unerwünscht. Außerdem wird durch den Einlass eines Edelgases in die Beschichtungskammer der Druck in derselben erhöht. Es kommt dadurch zu zusätzlichen Stößen und Streuprozessen, an denen Dampfteilchen beteiligt sind. Mit solchen Stoßprozessen sind unerwünschte Energieverluste der Dampfteilchen verbunden. Die geheizten Katoden, die bei diesen Verfahren verwendet werden, unterliegen einem Verschleiß, der durch Verdampfung und Ionenzerstäubung hervorgerufen wird. Sie müssen nach einigen Betriebsstunden ausgewechselt werden. Es sind auch keine geeigneten Lösungen zur Verbesserung der Gebrauchsdauer der Katoden bekannt. Außerdem werden bei diesen Verfahren nur kleine Tiegel verwendet, und es sind keine geeigneten Lösungen zur Verdampfung aus großen Tiegeln, d.h. für große Beschichtungsbreiten bekannt.

Es ist weiterhin bekannt, zur plasmaaktivierten Bedampfung auf den Einlass eines Edelgases zu verzichten und auf das Substrat dadurch ausschließlich Metaldampf-Neutralteilchen, -Ionen bzw. Reaktivgasteilchen aufzubringen. Dazu gehören insbesondere die verschiedenen Verfahren zur Vakuumbogenverdampfung (US 3,783,231; US 3,625,848). Das Verdampfungsgut ist als Katode geschaltet und im katodischen Fußpunkt des Bogens auf dem Verdampfungsgut erfolgt die Verdampfung und die Ionisierung des Dampfes. Der Nachteil dieses Verfahrens ist der hohe Anteil an emittierten Spritzern ("Droplets"), die unerwünschterweise mit in die Schicht eingebaut werden. Zur Verringerung der Zahl und der Größe der Droplets sind eine Vielzahl von Verfahren zur Führung der Katodenflecken bekannt (US 4,673,477; DE 40 06 456). Die Vermeidung von in die Schicht eingebauten

30

Droplets ist mit diesen Verfahren jedoch meistens nicht zu erreichen oder geht mit einer drastischen Verringerung der Beschichtungsgeschwindigkeit einher.

Außerdem ist ein Verfahren bekannt, bei dem eine als Anode geschaltete Elektrode in den Beschichtungsraum gebracht wird (US 3,791,852). Thermische, vom Verdampfungsgut emittierte Elektronen, Sekundärelektronen und reflektierte Primärelektronen werden im Feld dieser Elektrode beschleunigt und erleiden Stöße mit Dampfteilchen, was zu deren Anregung und Ionisierung führt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist es, dass nur geringe Stromstärken der Entladung erreicht werden und die Intensität des so erzeugten Plasmas sehr gering ist. Die Einflussmöglichkeiten auf das Schichtwachstum sind entsprechend begrenzt.

Zum reaktiven Bedampfen unter Plasmaeinwirkung sind außerdem Verfahren mit unselbständigen Gasentladungen vorgeschlagen worden. Eine Übersicht zu diesen Verfahren wird in R. A. Haefer: Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Band 1, Springer 1987, S.128-131 gegeben.

Weiterhin ist es bekannt, eine haubenförmige Einrichtung mit einer als Anode geschalteten Elektrode zu verwenden (DE 42 17 450; DE 36 27 151 A1). Damit kann in einem Fremdgas ein Plasma bei hohen Bedampfungsraten und in großen Verdampfertiegeln gezündet werden. Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, dass sie ein Trägergas erfordern und außer dem Substrat die verwendete Haube beschichtet wird, und damit insbesondere bei der Verdampfung von hochschmelzenden Materialien der Dampfausnutzungsgrad drastisch reduziert wird. Das Verfahren ist damit nicht für alle Verdampfungsmaterialien und insbesondere nicht für die plasmaaktivierte Bedampfung ohne Fremdgase geeignet.

Es ist eine weitere Einrichtung bekannt, bei der außerhalb einer ähnlichen haubenförmigen Einrichtung eine vor Beschichtung geschützte, ringförmige Elektrode verwendet wird, die als Katode geschaltet wird (DE 42 25 352). Diese Elektrode wird durch Stromdurchgang oder vom dicht vorbeigeführten Elektronenstrahl beheizt. Die Nachteile dieses Verfahrens bestehen darin, dass auch hier Fremdgas bzw. Reaktivgas benötigt wird, und dass es bei der Verwendung von großen Verdampfertiegeln schwierig ist, die Gleichmäßigkeit der Plasmaverteilung zu gewähren. Bei einem Abbrand der ringförmigen Elektrode ist keine Langzeitstabilität gewährleistet.

Alle genannten Verfahren werden nicht im reinen Metaldampf betrieben. Dagegen ist ein Verfahren zur Elektronenstrahlverdampfung bekannt, bei dem zwei oder mehrere Verdampfertiegel verwendet werden und zwischen den Tiegeln eine Bogenentladung gezündet wird (DE 43 36 681). Bei Verwendung geeigneter Materialien für das katodisch geschaltete Verdampfungsgut wird eine Bogenentladung mit einem diffusen katodischen Bogenansatz im Metaldampf gezündet. Es ist kein Fremdgas für den Betrieb der Bogenentladung erforderlich. Die Nachteile dieses Verfahrens sind die aufwendige Bereitstellung von mehreren Verdampfern und die schlechte Beeinflussbarkeit der Plasmaverteilung auf dem als Anode geschalteten Verdampfertiegel.

10

Außerdem sind Verfahren zur anodischen Bogenverdampfung bekannt. Gemäß diesen Verfahren werden als Anode geschaltete Verdampfer verwendet (DE 34 13 891 und DE 42 03 371). Im Dampf des Verdampfungsguts wird eine Bogenentladung gezündet, die aufgrund ihrer relativ geringen Stromdichte auf dem Verdampfungsgut keine Emission von Spritzern verursacht. Als Gegenelektrode wird eine gekühlte, „kalte“ Katode verwendet, die ähnlich den Vakuumbogenverdampfern mit Hilfsmitteln zur Zündung des Bogens ausgerüstet ist. Der Nachteil dieser Verfahren ist es, dass in den Katodenflecken auf der Oberfläche dieser Katode Dampf und Spritzer erzeugt werden, die so ausgeblendet werden müssen, dass sie nicht das Substrat erreichen. Damit ist außerdem ein zusätzlicher Energieverbrauch zur Verdampfung von Katodenmaterial, das nicht zur Schichtbildung beiträgt, verbunden. Außerdem ist dieses Verfahren nicht für die plasmaaktivierte Bedampfung großer Flächen mit hoher Beschichtungsrate geeignet, da keine geeigneten Lösungen für die anodische Plasmaerzeugung bei großen, räumlich ausgedehnten Verdampfern bekannt sind.

25

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur plasmaaktivierten Bedampfung von vorzugsweise großen Flächen mit hoher Beschichtungsrate und die zugehörige Einrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens zu schaffen. Die Nachteile der bekannten Verfahren sollen weitgehend vermieden werden. Der Beschichtungsprozess und die Plasmaaktivierung sollen unter Produktionsbedingungen über einen langen Zeitraum einfach und zuverlässig durchführbar sein. Der Prozess soll vorzugsweise im reinen Dampf des Verdampfungsguts ohne Einlass eines Arbeits- oder Reaktivgases betreibbar sein.

30

Die Aufgabe wird nach den Merkmalen des Patentanspruches 1 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Ansprüchen 2 bis 8 beschrieben. Die Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens und deren Ausgestaltungen sind in den Ansprüchen 9 bis 15 beschrieben.

5

Die erfindungsgemäße Lösung besteht darin, dass eine Bogenentladung zwischen einer stark verdampfenden Anode und einer vernachlässigbar wenig verdampfenden Katode, die sich in der Zone hoher Dampfdichte des Anodenmaterials befindet, betrieben wird. Es wurde gefunden, dass im Falle der Elektronenstrahlverdampfung in unmittelbarer Nähe des Auftrefforts des Elektronenstrahls eine so große Dampfdichte erzeugt werden kann, dass

10 eine Bogenentladung mit einer Stromstärke von mehreren hundert Ampere zwischen dem Verdampfungsgut und einer heißen, als Katode geschalteten Elektrode betrieben werden kann.

15 Das Verfahren nutzt die bekannte Elektronenstrahlverdampfung zur Verdampfung von Metallen. In einer Elektronenkanone wird ein Elektronenstrahl erzeugt und in die evakuierte Bedampfungskammer geführt. In einem Magnetfeld wird der Elektronenstrahl auf das Verdampfungsgut gelenkt. Das Verdampfungsgut kann flüssig sein und befindet sich in einem Tiegel. Es können auch Materialien verdampft werden, die sublimieren, d.h. vom

20 festen Zustand direkt in die Dampfphase überführt werden. Der Elektronenstrahl erzeugt an seinem Auftreffort auf das Verdampfungsgut eine sehr hohe Leistungsdichte und eine vom Material und der sich einstellenden Oberflächentemperatur abhängige Verdampfungsgeschwindigkeit. Durch eine schnelle Ablenkung des Elektronenstrahls über die Oberfläche des Verdampfungsguts kann die mittlere Leistungsdichte auf dem

25 Verdampfungsgut verringert und eine definierte Leistungsdichteverteilung eingestellt werden. Der Dampf entsteht bevorzugt auf den mit hoher Leistungsdichte beheizten Oberflächenbereichen und breitet sich in der Bedampfungskammer aus. In der Nähe der verdampfenden Oberfläche tritt die maximale Dampfdichte (Teilchendichte) auf. Mit zunehmendem Abstand von der verdampfenden Oberfläche verringert sich die

30 Dampfdichte. Es entsteht ein Dampfdichtegefälle.

Die erfindungsgemäße Einrichtung besitzt neben den bekannten funktionell erforderlichen Baugruppen eine stabförmige Elektrode, die mit einem Ende in den Bereich hoher Dampfdichte ragt. Diese Elektrode besteht entweder aus einem hochschmelzenden

Material, vorzugsweise Wolfram, oder aus einem verdampfbaaren Material, z.B. Chrom, das als Legierungsbestandteil oder Dotierungsmaterial in der aufzudampfenden Schicht erwünscht ist. Ein Teil der Elektrode ist an ihrem Ende durch die Wirkung verschiedener Mittel beheizbar.

5

Die Beheizung erfolgt beispielsweise durch den primären Elektronenstrahl und dessen sekundäre Wirkungen, durch von der Oberfläche des Verdampfungsguts rückgestreute Elektronen oder Sekundärelektronen oder durch elektromagnetische Strahlung von der Oberfläche des Verdampfungsguts und Kondensationswärme durch kondensierenden

10 Dampf.

Die Temperatur dieser Bereiche der Elektrode kann durch die Lage der Elektrode gegenüber der Bahn des Elektronenstrahls und der dampfenden Oberfläche verändert werden. Ist die Temperatur ausreichend hoch, kann der Dampf nicht mehr auf der Elektrode kondensieren.

15

Das andere Ende der Elektrode befindet sich außerhalb des Bereiches hoher Dampfdichte oder ist von diesem ausreichend abgeschirmt. Es ist mit einer elektrischen Zuführung verbunden und kann auch zusätzlich gekühlt werden.

20

An die Elektrode wird eine negative Spannung (ca. 5-100 V) gelegt. Der positive Pol wird mit dem elektrisch leitfähigen Verdampfungsgut bzw. dem Verdampfertiegel verbunden. Es zündet eine Bogenentladung zwischen der Elektrode und dem Verdampfungsgut. Die Bogenentladung brennt im Dampf des Verdampfungsguts, ohne dass ein separates Arbeitsgas eingelassen werden muss. Daraus resultieren besondere Vorzüge des Verfahrens hinsichtlich der Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten.

25

Je nach Lage der Elektrode können Stromstärken bis zu einigen hundert Ampere eingestellt werden. Ein intensiv leuchtendes Plasma ist zu beobachten. Ist die Temperatur des beheizten Bereiches der Elektrode ausreichend hoch, bildet sich der Bogenansatz auf der Elektrode diffus aus. In diesem Arbeitsbereich kann die Bogenentladung stabil betrieben

30

werden. Ist die Temperatur zu gering, können unerwünschte Kaltkathodenbögen auf der Elektrode zünden, die nicht stabil sind und die Elektrode zusätzlich erodieren.

Nachdem die Bogenentladung gezündet hat, wird die Elektrode zusätzlich beheizt, insbesondere durch aus dem Plasma auf die Elektrode gelangende Ionen, durch Plasmastrahlung und durch den Stromdurchgang durch die Elektrode.

- 5 Es konnte festgestellt werden, dass die Elektrode langsam, aber nicht vernachlässigbar stark verdampft. Deshalb wird die Elektrode beweglich ausgeführt. Entsprechend der Verdampfungsgeschwindigkeit an ihrem Ende wird die Elektrode mechanisch nachgeführt, so dass die geometrischen Verhältnisse im Bereich der Bogenentladung zum Ende der Elektrode nahezu konstant bleiben. Das hat den Vorteil, dass das Verfahren über eine lange
- 10 Zeit ohne Unterbrechung betrieben werden kann. Außerdem wird diese bewegliche Elektrode zum Zünden der Bogenentladung benutzt. Die Elektrode wird dabei so weit in die Dampfzone geführt, bis die Entladung zündet und daraufhin in einen Bereich optimaler Bogenparameter und minimalen Abbrands bewegt.
- 15 Es wurde gefunden, dass für die Ionisierung des Dampfes optimale Bogenparameter existieren. Diese sind von der Lage des Endes der Elektrode gegenüber dem Elektronenstrahl und den abdampfenden Oberflächenbereichen abhängig. Die Bogenstromstärke wird durch eine regelbare Stromquelle konstant gehalten. Die Elektrode wird über einen Regelkreis vorteilhaft so nachgeführt, daß auch die Entladungsspannung
- 20 konstant bleibt. Das hat den Vorteil, dass eine Verkürzung durch Abbrand der Elektrode messtechnisch nicht erfasst werden muss. Die geometrischen Verhältnisse im Bereich der Bogenentladung werden somit über einfach elektrisch erfassbare Messgrößen stabilisiert.
- Die Bogenentladung kann selbstverständlich auch mit einer Spannungsquelle
- 25 spannungsgeregt betrieben werden. Dann dient die Bogenstromstärke als Regelgröße für die Nachführung der Elektrode. Das Substrat wird einem intensiven Plasma ausgesetzt und zusätzlich zum Dampfstrom von einem Ionenstrom getroffen. Die Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen kann durch die bekannte Wirkung einer an das Substrat angelegten, negativen Biasspannung erhöht werden.
- 30 Sollen Verbindungsschichten abgeschieden werden, dann wird ein Reaktivgas vorteilhaft im Bereich zwischen der Elektrode und dem Substrat eingelassen.

- Ein besonderer Vorteil der Erfindung ist es, dass die vorgestellte Art der Plasmaerzeugung auch für räumlich ausgedehnte Verdampfer geeignet ist. Dazu werden mehrere stabförmige Elektroden parallel betrieben. Mit jeder dieser Elektroden sind separate Regelkreise für die Bogenstromstärke, die Bogenspannung und die Nachführung der Elektrode verbunden. Die notwendigen Abstände zwischen den einzelnen Modulen zur Plasmaerzeugung und deren Anzahl hängen von der geforderten Gleichmäßigkeit der Plasmaeinwirkung am Substrat und der Anordnung vom Verdampfer und den Substraten ab.
- 10 Ein weiterer Vorteil der Erfindung ergibt sich aus der Aneinanderreihung einzelner Module zur Plasmaerzeugung dadurch, dass die Gleichmäßigkeit der Plasmeinwirkung auf das Substrat weiter verbessert werden kann, wenn die einzelnen Module mit unterschiedlichen, aber abgestimmten Bogenparametern betrieben werden.
- 15 An zwei Ausführungsbeispielen wird die Erfindung näher beschrieben. In der zugehörigen Zeichnung zeigen:

Fig. 1 eine Einrichtung zum plasmaaktivierten Bedampfen von kleinflächigen Substraten als Schnittbild,

- 20 Fig. 2 eine Einrichtung zum Bedampfen von Bändern mit einem langgestreckten Verdampfertiegel in der Draufsicht.

In Fig. 1 ist eine Einrichtung dargestellt, in welcher ein Substrat 1 mit Eisen bedampft wird. In einer üblichen Bedampfungskammer 2 wird mit einem nicht dargestellten Pumpsystem ein Vakuum erzeugt. In einer Elektronenkanone 3 wird ein Elektronenstrahl 4 mit einer Strahlstromstärke von 3 A und einer Beschleunigungsspannung von 40 kV erzeugt und in einem Magnetfeld 5 auf einen mit dem Verdampfungsgut 6 (Eisen) gefüllten Verdampfertiegel 7 umgelenkt, um das Verdampfungsgut 6 zu verdampfen. Der dadurch entstehende Eisendampf gelangt auf das Substrat 1 und bildet die Schicht. Die Füllhöhe des Verdampfertiegels 7 wird mittels einer Materialnachführung 8 von unten geregelt. Die Ablenkung des Elektronenstrahls 4 erfolgt derart, dass auf der Oberfläche des Verdampfungsgutes 6 eine kreisförmige Auftreffspur mit einem Durchmesser von etwa 5 cm entsteht.

25

30

Über dem Verdampfertiegel 7 befindet sich eine stabförmige Elektrode 9 aus Wolfram mit einem Durchmesser von 10 mm, die in einer Nachführeinrichtung 10 in die Wolke aus Eisendampf bewegbar ist. Eine Abschirmung 11 verhindert das Eindringen von Eisendampf und Strahlungswärme in die Nachführeinrichtung 10. Die Elektrode 9 ragt mit ihrem einen Ende in den Bereich hoher Dampfdichte und hat einen Abstand von etwa 5 cm von der Oberkante des Verdampfertiegels 7. Eine Stromversorgung 12 stellt eine geregelte konstante Stromstärke von etwa 400 A zur Verfügung. Im Eisendampf brennt eine Bogenentladung mit einer Spannung von etwa 50 V. Die Nachführung der Elektrode 9 wird so geregelt, dass ein Brennspannungsbereich von 40 - 60 V eingehalten wird. Der Anteil von Wolfram in der auf das Substrat 1 kondensierenden Eisenschicht beträgt $0,20 \pm 0,05$ Massen-% entsprechend den Anforderungen an die Zielsetzung der Beschichtung.

In der Einrichtung gemäß Fig. 2 wird auf ein Stahlband 13 von 1 m Breite Aluminium aufgedampft.

In einer bekannten Bedampfungskammer 2 ist unterhalb des zu bedampfenden Stahlbandes 13 (unterbrochen gezeichnet) der über die Breite des Stahlbandes 13 reichende Verdampfertiegel 7 angeordnet. Eine Elektronenkanone 3 erzeugt mit einer Leistung von 200 kW einen fächerförmig abgelenkten Elektronenstrahl 4, der mit einem Magnetfeld (nicht gezeichnet) auf das Verdampfungsgut 6 (Aluminium) im Verdampfertiegel 7 gelenkt wird. Mehrere stabförmige Elektroden 9 aus Graphit mit einem Durchmesser von 4 mm ragen entgegen der Richtung des Elektronenstrahles 4 in die Zone hoher Dampfdichte über den Verdampfertiegel 7 und werden entsprechend ihrem Abbrand mit Nachführeinrichtungen 10 nachgeführt. Die Stromzuführung erfolgt für jede der Elektroden 9 aus den Stromversorgungen 12, die konstante Stromstärken von je 100 A zur Verfügung stellen. Die Nachführung der einzelnen Elektroden 9 erfolgt diskontinuierlich in Zeitabständen von 5 min. in Schritten von etwa 1 mm. Im Aluminiumdampf bildet sich eine intensive Plasmaentladung aus. Das Stahlband 13 wird mit konstanter Geschwindigkeit über den Verdampfertiegel 7 bewegt und gleichmäßig mit Aluminium beschichtet. Die Aluminiumschicht erhält aufgrund der hohen Plasmadichte während der Kondensation des Dampfes ein sehr dichtes Gefüge und weist hervorragende Schichteigenschaften auf. Es ist kein messbarer Anteil von Kohlenstoff in der aufgedampften Schicht nachweisbar.

Patentanspruch

1. Verfahren zum plasmaaktivierten Elektronenstrahlverdampfen durch Verdampfen des vom abgelenkten Elektronenstrahl beaufschlagten Verdampfungsgutes und Betreiben einer Bogenentladung zur Erzeugung eines Plasmas, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verdampfungsgut oder dessen Verdampfertiegel als Anode geschaltet werden, dass mindestens eine stabförmige Elektrode, die als Katode geschaltet wird, mit einem Ende in den Bereich hoher Dampfdichte des Verdampfungsgutes bewegt wird und dass dieser Teil der Elektrode auf eine Temperatur geheizt wird, bei der im Dampf des Verdampfungsgutes eine Bogenentladung gezündet und aufrechterhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Elektrode durch den primären Elektronenstrahl und durch die sekundären Wirkungen des Elektronenstrahls und/oder durch die Bogenentladung selbst beheizt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Elektrode zusätzlich durch Stromdurchgang beheizt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Elektrode kontinuierlich oder schrittweise in den Bereich hoher Dampfdichte nachgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Nachführung der Elektrode derart geregelt wird, dass die Brennspannung oder der Strom der Bogenentladung konstant bleibt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass an das zu beschichtende Substrat eine negative bias-Spannung gelegt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass zum Aufdampfen von Verbindungsschichten im Raum zwischen dem Verdampfungsgut und dem Substrat ein Reaktivgas eingelassen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der Bedampfung breiter Substrate und Verwendung eines großflächigen Verdampfertiegels und Einsatz mehrerer über die Verdampfungsbreite angeordneter Elektroden jeweils getrennte Bogenentladungen von jeder Elektrode zu dem Verdampfungsgut oder dem Verdampfertiegel als gemeinsamer Anode betrieben werden.
9. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus einer Bedampfungskammer, in der sich das Verdampfungsgut vorzugsweise in einem Verdampfertiegel befindet, einer Elektronenkanone, Elektronenstrahlableitungen und Stromversorgungseinrichtungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen dem Verdampfungsgut (6) oder Verdampfertiegel (7) und dem Substrat (1) elektrisch isoliert mindestens eine bewegliche stabförmige Elektrode (9) angeordnet ist, deren Ende in die Dampf Wolke reicht, dass der negative Pol einer Stromversorgung (12) mit der Elektrode (9) und der positive Pol mit dem Verdampfungsgut (6) oder dem Verdampfertiegel (7) verbunden sind.
10. Einrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Elektrode (9) aus einem hochschmelzenden Metall oder Graphit besteht, das bei der Verdampfungstemperatur des Verdampfungsgutes (6) einen geringen Dampfdruck hat.
11. Einrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Elektrode (9) aus einem Material besteht, das als Legierungs- oder Dotierungsmaterial in die aufzudampfende Schicht eingebracht wird.
12. Einrichtung nach Anspruch 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Verdampfertiegel (7) mit der Bedampfungskammer (2) elektrisch leitend verbunden ist.
13. Einrichtung nach Anspruch 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Verdampfertiegel (7) von der Bedampfungskammer (2) elektrisch isoliert ist.

14. Einrichtung nach Anspruch 9 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Elektrode (9) durch einen motorischen Antrieb in Richtung des Zentrums der Dampfwolke bewegbar ist.
- 5 15. Einrichtung nach Anspruch 9 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass mehrere gleichartig aufgebaute bewegliche Elektroden (9) nebeneinander angeordnet sind.

1 / 1

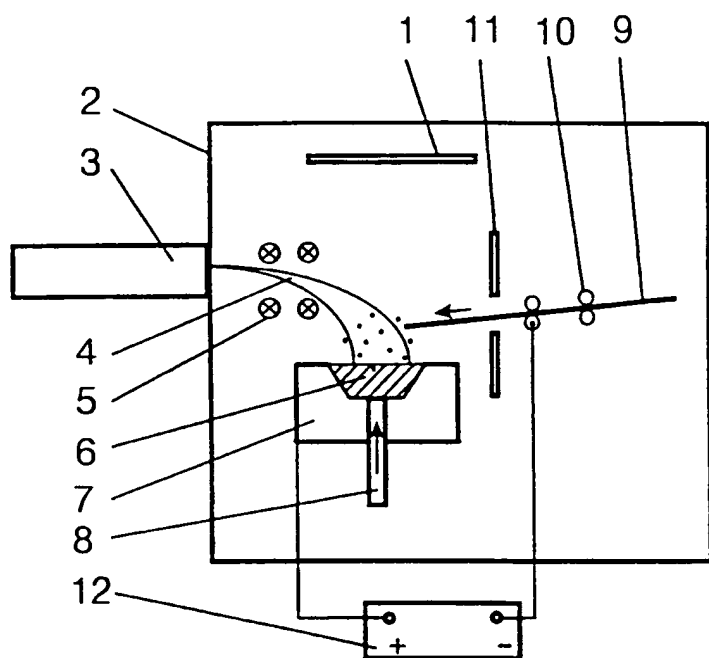


Fig. 1

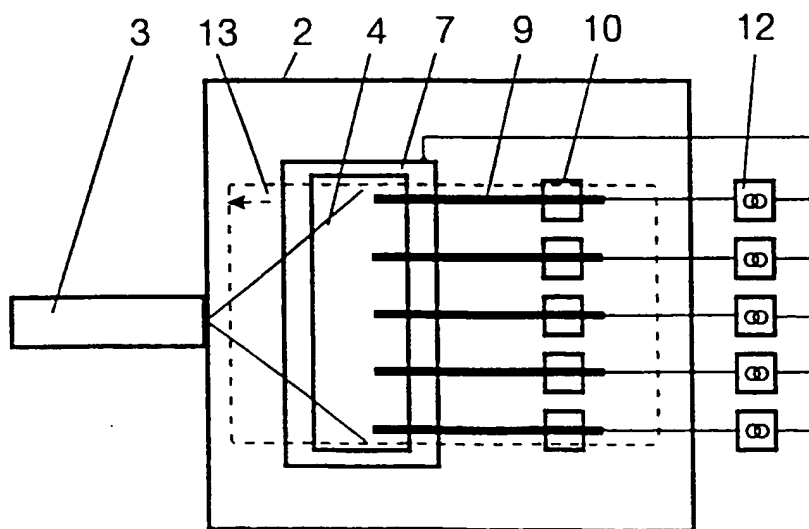


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 98/01590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C23C14/30 C23C14/32 H01J37/305 H01J37/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23C H01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 223 (C-507), 24 June 1988 & JP 63 020465 A (NIPPON KOKAN KK), 28 January 1988 see abstract; figure 1 ----	1-15
A	DE 43 36 681 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 4 May 1995 cited in the application see column 6, line 54 - column 8, line 43; figures 1-3 ----	1,9
A	DE 42 25 352 C (LEYBOLD AG) 18 November 1993 cited in the application see column 4, line 50-67; figure 1 -----	1,9

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 November 1998

Date of mailing of the international search report

18/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Joffreau, P-0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/01590

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4336681 A	04-05-1995	AT 163689 T WO 9512005 A EP 0725843 A US 5614273 A	15-03-1998 04-05-1995 14-08-1996 25-03-1997
DE 4225352 C	18-11-1993	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/01590

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C23C14/30 C23C14/32 H01J37/305 H01J37/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C23C H01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 223 (C-507), 24. Juni 1988 & JP 63 020465 A (NIPPON KOKAN KK), 28. Januar 1988 siehe Zusammenfassung; Abbildung 1 ---	1-15
A	DE 43 36 681 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 4. Mai 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 6, Zeile 54 - Spalte 8, Zeile 43; Abbildungen 1-3 ---	1,9
A	DE 42 25 352 C (LEYBOLD AG) 18. November 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 4, Zeile 50-67; Abbildung 1 -----	1,9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/11/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Joffreau, P-0

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/01590

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4336681 A	04-05-1995	AT 163689 T	15-03-1998
		WO 9512005 A	04-05-1995
		EP 0725843 A	14-08-1996
		US 5614273 A	25-03-1997
DE 4225352 C	18-11-1993	KEINE	

PAT-NO: WO009858095A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 9858095 A1

TITLE: METHOD FOR PLASMA-ACTIVATED ELECTRON BEAM
EVAPORATION AND DEVICE FOR
CARRYING OUT SAID METHOD

PUBN-DATE: December 23, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SCHEFFEL, BERT	DE
GOEDICKE, KLAUS	DE
METZNER, CHRISTOPH	DE
HEINSS, JENS-PETER	DE
SCHILLER, SIEGFRIED	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FRAUNHOFER GES FORSCHUNG	DE
SCHEFFEL BERT	DE
GOEDICKE KLAUS	DE
METZNER CHRISTOPH	DE
HEINSS JENS PETER	DE
SCHILLER SIEGFRIED	DE

APPL-NO: DE09801590

APPL-DATE: June 6, 1998

PRIORITY-DATA: DE19724996A (June 13, 1997)

INT-CL (IPC): C23C014/30;C23C014/32 ;H01J037/305 ;H01J037/32

ABSTRACT:

Known methods of plasma-activated evaporation are essentially based on the introduction of a noble gas between the evaporator and the substrate being coated, the electric discharge being maintained in said noble gas. The disadvantage of this process is that noble gas particles are then integrated

into the layer. This has a detrimental effect on the properties of said layer. According to the invention, the evaporant or its crucible serves as an anode. A rod-shaped electrode which serves as a cathode is moved into an area where the vapour is denser and this part of the cathode is heated. An arc discharge is ignited and maintained in the vapour. The inventive method is used to increase the adherence of the layer as well as its structure, and is particularly suitable for coating strip steel.

PAT-NO: WO009858095A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 9858095 A1

TITLE: METHOD FOR PLASMA-ACTIVATED ELECTRON BEAM
EVAPORATION AND DEVICE FOR
CARRYING OUT SAID METHOD

PUBN-DATE: December 23, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SCHEFFEL, BERT	DE
GOEDICKE, KLAUS	DE
METZNER, CHRISTOPH	DE
HEINSS, JENS-PETER	DE
SCHILLER, SIEGFRIED	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FRAUNHOFER GES FORSCHUNG	DE
SCHEFFEL BERT	DE
GOEDICKE KLAUS	DE
METZNER CHRISTOPH	DE
HEINSS JENS PETER	DE
SCHILLER SIEGFRIED	DE

APPL-NO: DE09801590

APPL-DATE: June 6, 1998

PRIORITY-DATA: DE19724996A (June 13, 1997)

INT-CL (IPC): C23C014/30;C23C014/32 ;H01J037/305 ;H01J037/32

ABSTRACT:

Known methods of plasma-activated evaporation are essentially based on the introduction of a noble gas between the evaporator and the substrate being coated, the electric discharge being maintained in said noble gas. The disadvantage of this process is that noble gas particles are then integrated

into the layer. This has a detrimental effect on the properties of said layer. According to the invention, the evaporant or its crucible serves as an anode. A rod-shaped electrode which serves as a cathode is moved into an area where the vapour is denser and this part of the cathode is heated. An arc discharge is ignited and maintained in the vapour. The inventive method is used to increase the adherence of the layer as well as its structure, and is particularly suitable for coating strip steel.